

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報 (B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-55901

(24) (44)公告日 平成6年(1994)7月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	L S Y	7242-4 J		
C 0 8 K 5/00	K A J	7242-4 J		
G 0 2 B 1/04		8807-2 K		

請求項の数17(全 11 頁)

(21)出願番号	特願平3-247205	(71)出願人	390009531 インターナショナル・ビジネス・マシー ズ・コーポレーション INTERNATIONAL BUSIN ESS MASCHINES CORPO RATION アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州 アーモンク (番地なし)
(22)出願日	平成3年(1991)9月26日	(72)発明者	ステイブン・ポール・デュシヤルム アメリカ合衆国ネブラスカ州68507、リン カン、ベントンストリート6840
(65)公開番号	特開平5-98166	(72)発明者	ウィリアム・エスコ・メールナー アメリカ合衆国カリフォルニア州95128、 サンホゼー、ベルダードライブ1003
(43)公開日	平成5年(1993)4月20日	(74)復代理人	弁理士 高木 千嘉
(31)優先権主張番号	6 0 4 5 6 0		
(32)優先日	1990年10月26日		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		
		審査官	谷口 浩行
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光屈折物質

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリマー、非線形光学発色団及び電荷輸送剤を含み、 $10^{-8}$ より大きい回折効率及び平方センチメートルあたりワットあたり $10^{-14}$ 逆-オーム-センチメートルより大きい光伝導性を有する無定形光屈折物質。

【請求項2】 該物質が少なくとも約20重量%の該電荷輸送剤を含む、請求項1記載の物質。

【請求項3】 該ポリマーがポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、または1またはそれより多いエポキシ、シアナト及びマレイミドモノマーから成るポリマーである、請求項2記載の物質。

【請求項4】 該ポリマーが橋かけしている、請求項3記載の物質。

【請求項5】 該電荷輸送剤がアリアルアミン、カルバ

2

ゾールまたはヒドラゾンである、請求項3記載の物質。

【請求項6】 該非線形光学発色団が該ポリマーに共有結合している、請求項3記載の物質。

【請求項7】 該物質がさらに電荷発生剤を含む、請求項2記載の物質。

【請求項8】 該物質がさらに電荷捕獲剤を含む、請求項2記載の物質。

【請求項9】 ポリマー、非線形光学発色団及び電荷輸送剤を含み、 $10^{-8}$ より大きい回折効率及び平方センチメートルあたりワットあたり $10^{-14}$ 逆-オーム-センチメートルより大きい光伝導性を有する無定形光屈折物質から成る、電磁線の伝送のための光学物品。

【請求項10】 該物質が少なくとも約20重量%の該電荷輸送剤を含む、請求項9記載の物品。

【請求項11】 該ポリマーがポリエステル、ポリアミ

3

ド、ポリウレタン、または1またはそれより多いエポキシ、シアナト及びマレイミドモノマーから成るポリマーである、請求項10記載の物品。

【請求項12】 該ポリマーが橋かけしている、請求項11記載の物品。

【請求項13】 該電荷輸送剤がアリアルアミン、カルバゾールまたはヒドラゾンである、請求項11記載の物品。

【請求項14】 該非線形光学発色団が該ポリマーに共有結合している、請求項11記載の物品。

【請求項15】 該物質がさらに電荷発生剤を含む、請求項10記載の物品。

【請求項16】 該物質がさらに電荷捕獲剤を含む、請求項10記載の物品。

【請求項17】 該物品が光学導波管である、請求項10記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】本発明は、位相結合 (phase conjugation)、ホログラム生成、増幅、集積光学素子、空間光変調 (spatial light modulation)、光学画像処理及び記憶、並びに類似物における使用のための可逆性の光屈折効果を示すポリマー物質に関する。

【0002】

【発明の背景】光屈折効果は、屈折率の局所的な変化をもたらす、その結果光を回折する動的で消去可能なホログラムを生成させることができる非線形光学物質中の光誘導された電荷再分布を含む。光屈折効果は、例えば二本の干渉性レーザー書き込み (writing) ビームを干渉させることによって生成されるような、明るい及び暗い領域から成る光学強度パターンに物質をさらすことによって達成される。物質中に発生された移動電荷は、近くの領域に移動して、電子光学効果に従っての読み出し (reading) ビームによる読み出しの間に光を回折する内部空間電荷電界を生成させる。

【0003】光屈折効果を示す無機結晶は、それらの開示が引用によって本明細書中に組み込まれる、Guenter及びHuingnardの“光屈折物質及びそれらの応用”1及び2巻 (“応用物理におけるトピックス”61及び62巻) (Springer, Berlin, Heidelberg 1988) 中に述べられているように当該技術においてはよく知られている。無機光屈折結晶は、電磁線の伝送及び制御 (位相、強度、または伝搬の方向を変えること) のための光学物品に加工されてきた。

【0004】Solid State Communications 74巻、867~870頁、1990は、明らかに光屈折効果を示す少量の7,7,8,8-テトラシアノキノンジメタンによってドーブされた2-シクロオクチルアミノ-5-ニトロピリジンの有機結晶を開示している。

【0005】しかしながら、このような結晶を所望の薄

4

い層のデバイス例えば光学導波管に加工することは技術的に困難である。さらにまた、有機結晶性物質をドーバントによってドーブして、所望の性質改良例えば光屈折効果の速度及び/または大きさの増加を達成することは困難である。何故ならば、ドーバントがしばしば成長の間に結晶から排除されるからである。

【0006】それ故、容易に薄膜光学デバイスに加工することができそして十分な量の適当なドーバントによってドーブして所望の性質の改良を達成することができる光屈折物質に対するニーズが当該技術においてはなお存在する。

【0007】それ故、本発明の一つの目的は、光屈折効果を示す加工可能なポリマー物質を提供することである。その他の目的及び利点は、以下の開示から明らかになるであろう。

【0008】

【発明の要約】本発明は、ポリマー、非線形光学発色団及び電荷輸送剤を含み、 $1 \times 10^{-8}$ より大きい消去可能な回折効率 (efficiency) 及び平方センチメートルあたりワットあたり  $1 \times 10^{-14}$  逆 (inverse) -オーム-センチメートルより大きい光伝導性 (photoreactivity) を有する無定形のまたは実質的に無定形の光屈折物質に関する。光屈折性 (photoreactivity) は、物質が二次非線形光学応答を有することを要求する。適当な二次非線形光学係数 (光学分極に依存して  $r_{13}$  または  $r_{33}$ ) は、約0.01ピコメートル/ボルトより大きい。二次非線形光学応答は、外部電界によって物質を極性化すること (poling) によって物質中の非線形光学発色団の極性順序 (order) を確立することによって得ることができる。二次非線形光学応答はまた、外部電界を使用して等方性物質の三次光学応答から得ることもできる。光屈折性はまた、電荷発生剤及び電荷捕獲剤 (traps) を要求する。物質の内部に固有の欠陥は、一般に、電荷捕獲剤として機能するであろう。ある場合には、非線形光学発色団はまた、電荷発生剤として機能するであろう。

【0009】本発明はまた、本発明の光屈折物質から作られる、電磁線の制御のための光学物品に関する。本発明のさらに完全な開示は、引き続き詳細な説明中に提示される。

【0010】【発明の詳細な説明】本発明は、ポリマー、非線形光学発色団 (“NLO発色団”) 及び電荷輸送剤を含み、 $10^{-8}$ より大きい可逆性回折効率及び平方センチメートルあたりワットあたり  $10^{-14}$  逆-オーム-センチメートルより大きい光伝導性を有する無定形のまたは実質的に無定形の消去可能な光屈折物質に関する。光伝導性測定は、使用される光の強度に対して正規化される。

【0011】本発明の光屈折物質のポリマーの一つの大きな役割は、バインダーとして機能することである。本

5

ポリマーは、一般的に、透明でフィルム形成加工可能でそして有機溶媒中に可溶性である。その他の所望の性質例えば熱安定性、基体への良好な接着、機械的な強靱性（tough）（非脆性）及び周囲の環境中での化学的安定性（stable）は、光屈折物質の作業環境によって決定されるであろう。本発明の物質における使用のためのポリマーは、約500より大きな分子量及び好ましくは約10逆センチメートル未満の操作波長での光学吸収係数を好ましくは有する。

【0012】非線形光学発色団及び電荷輸送剤は、ポリマーバインダー中に分散させることもできるし（ゲスト／ホスト物質として）またはその代わりに、主鎖中で若しくは側基としてポリマーに共有結合させることもできる。本発明における使用のための適当なポリマー／コポリマーは、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン及び、エポキシ、シアナトまたはマレイミドから選ばれた反応官能性を有するモノマーから成るポリマー／コポリマーを含む。その他のタイプの適当なポリマーは、ポリ（ビニルカルバゾール）、ポリ（アリアルアミン）、ポリ（フェニレンビニレン）、ポリ（フェニレンオキシド）及びポリ（ビニルチアゾール）である。その他のタイプの適当なポリマーは、それらの開示が引用によって本明細書中に組み込まれる米国特許4,886,339；4,289,842；4,590,147；4,497,889；4,535,052及び米国再発行27,925中に開示されたポリマーのように当業者には知られているであろう。

【0013】本光屈折物質が永久的な二次非線形光学応答を有することが望ましい場合には、高いガラス転移温度（ $T_g$ ）を有するポリマーが適当であろう。ポリマー中の高い $T_g$ は、ポリマーを橋かけしたことによってまたは高い $T_g$ を有する熱可塑性ポリマーを使用することによって達成される。好ましくはこのようなポリマーは、ポリマーに共有結合している非線形光学発色団を有する。

【0014】このような橋かけしたポリマーは、好ましくは、高い $T_g$ を有する橋かけされたポリマーを生成させることが当該技術において知られている、エポキシ、シアナト及びマレイミドから選ばれた少なくとも一つの反応官能性（好ましくは二またはそれより多い反応官能性）を、その重合に先立って、有する少なくとも一つの

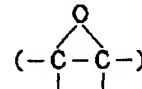
6

多官能モノマーから成る。高い $T_g$ は、一般的に、より長い時間にわたる二次非線形光学応答の損失におけるより小さな減少によって証明されるようにポリマーの誘発された極性順序（polar order）の安定性と直接関連する。

【0015】このような橋かけしたポリマーは、好ましくは非線形光学発色団を含みそして所望の反応官能性を有するオリゴマーを電界中に置くことによって好都合に製造される。このオリゴマーを電界中で加熱または光にさらして、オリゴマーの橋かけを引き起こさせる。ポリマーの極性順序は電界中で確立されそして、ポリマーが橋かけされた後では、ポリマーの極性順序はその場にロックされる。好ましくは、ポリマーを加熱して橋かけを実施する場合には、橋かけされたポリマーを電界中で周囲の温度に冷却する。この方法はまた、オリゴマーを適当なモノマーで置換することによって実施することができる。

【0016】本発明の物質中での使用のための適当なエポキシモノマーは、二またはそれより多いエポキシ

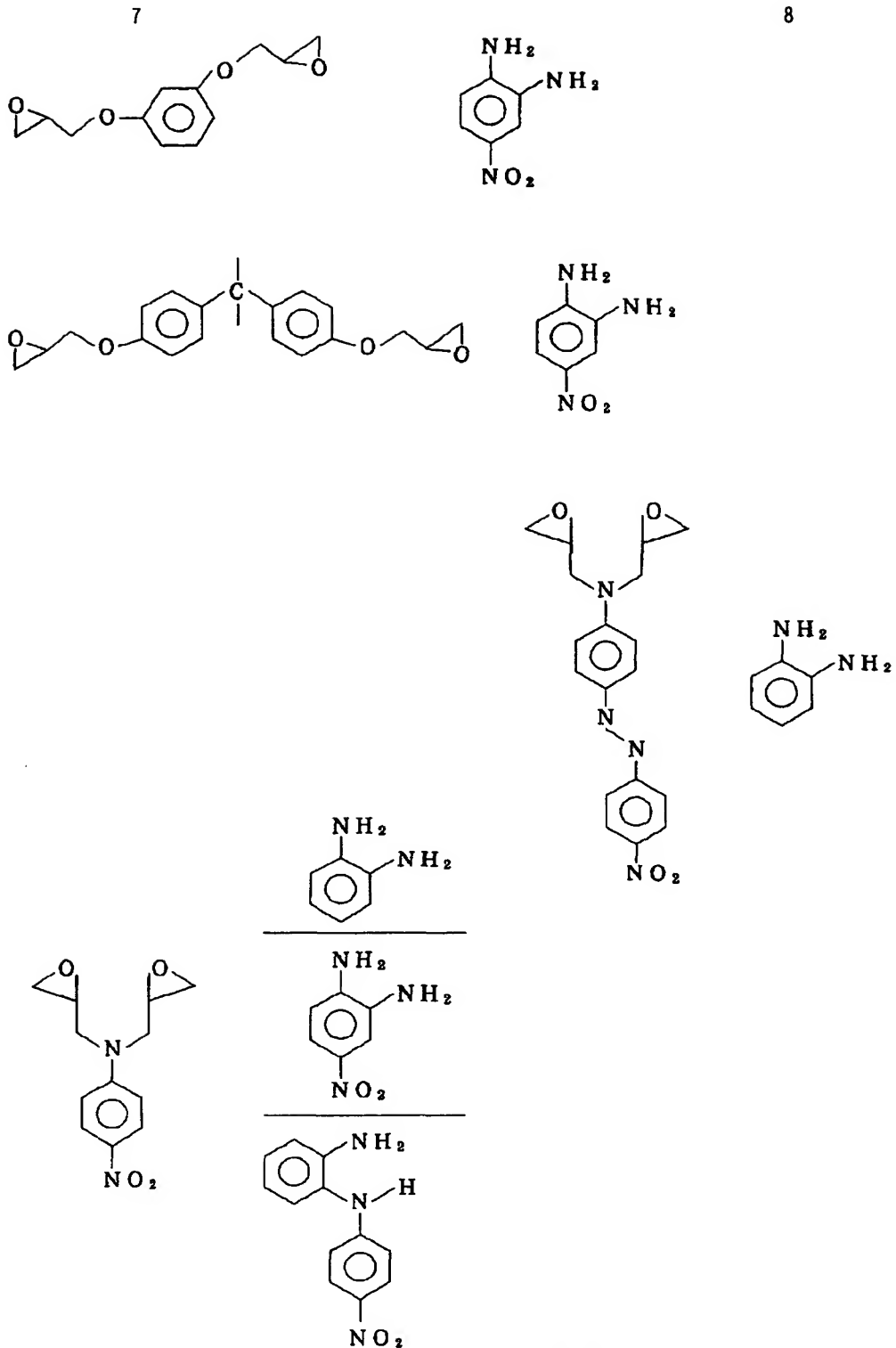
【化1】



反応官能性を有するモノマーを含む。このようなモノマーは、重合させて橋かけされたホモポリマーを生成させることもできるしまたは、その代わりに、アミノ、ヒドロキシ、シアナト、マレイミド、カルボキシまたはアンヒドリド置換基を含む反応官能性を有するモノマーのような当業者に知られている種々のコモノマーと共重合させることもできる。本発明の好ましい橋かけされたポリマーは、エポキシ及びアミノ反応官能性並びにモノマーに結合したNLO発色団の両方を有するモノマーから成る。本発明のもう一つの好ましい橋かけされたポリマーは、少なくとも二つのエポキシ反応サイトを有するコモノマー及び少なくとも二つのアミノ反応サイトを有するコモノマーと、これらのコモノマーのどちらかまたは両方に化学的に結合したNLO発色団とから成るコポリマーである。本発明の橋かけされたポリマーを生成させるために重合させることができるモノマーの例は、

【0017】

【化2】



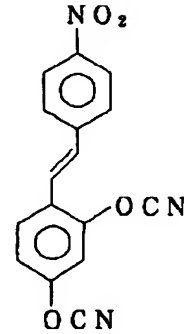
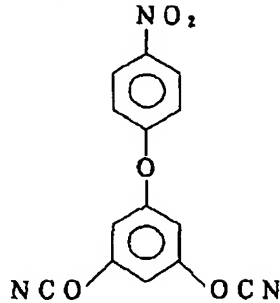
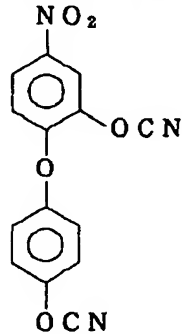
を含む。

【0018】本発明の物質中での使用のための適当なシアノモノマーは、二またはそれより多い(NCO-)反応官能性を有するモノマーを含む。このようなモノマーは、重合させて、Soc. Adv. Matl. Proc. Eng. Ser. 20巻、243頁、1975中に開示されたようにトリ

アジン橋かけ基によって橋かけされたホモポリマーを生成させることもできるしまたは、その代わりに、適当な反応官能性を有することが当業者知られているその他のコモノマーと共重合させて、例えばエポキシ官能性を有するコモノマーと共重合させてオキサソリンポリマーを生成させる、アルコール反応官能性を有するコモノマ

9

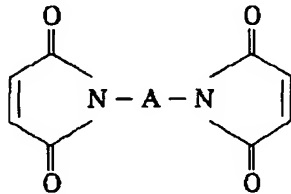
ーと共重合させてアルキルアールイミドカルボネート  
を生成させる、そしてマレイミド反応官能性を有するコ  
モノマーと共重合させてトリアジンイミダゾールを生成  
させることもできる。本発明の橋かけされたポリマーを\*



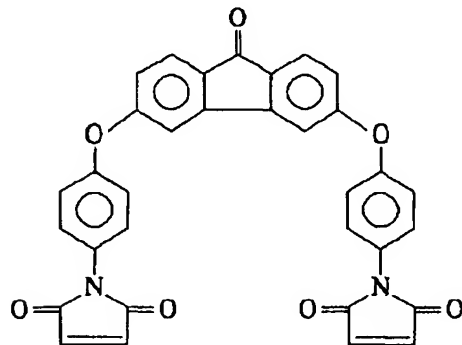
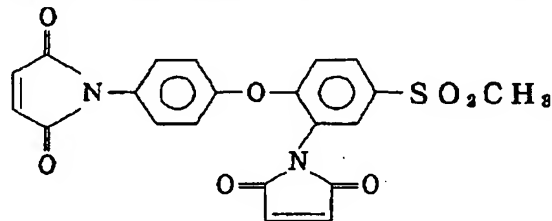
を含む。

【0020】本発明の物質における使用のための適当な  
マレイミドモノマーは、以下の構造：

【化4】



【0021】〔式中、Aは、アルキルまたはアールで  
よく、そして重合反応または光屈折効果と干渉しないで※



を含む。

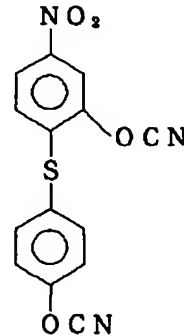
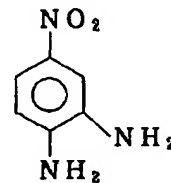
【0023】本発明の物質における使用のための適当な  
橋かけされたポリマーは、約100℃より高い、好まし  
くは約150℃～約400℃またはそれより高い、そし

\*生成させるために重合させてよいモノマーの例は、  
【0019】  
【化3】

※あることが当業者に知られている種々の置換基によっ  
て必要に応じて置換されていてよい]を有するモノマー  
を含む。Aはまた、好ましくはNLO発色団に結合して  
いる。これらのモノマーは、一般的には、無水マレイン  
酸を適切なジアミンと反応させることによって生成させ  
ることができる。これらのモノマーは、アミノ、アルケ  
ニルまたはシアナトのような当業者に知られている適当  
な反応官能性を有するコモノマーと重合させることがで  
きる。本発明の橋かけされたポリマーを生成させるため  
に重合させることができるこのようなモノマーの例は、

【0022】

【化5】



てさらに好ましくは約250℃～約350℃のT<sub>g</sub>を好  
ましくは有する。より高いT<sub>g</sub>は、一般的に、ポリマー  
の極性順序の安定性と直接関連する。より高いT<sub>g</sub>を有  
するポリマーは、より長い時間にわたって二次非線形光

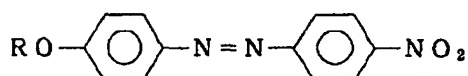
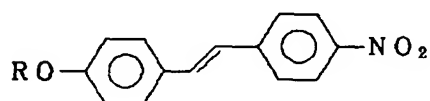
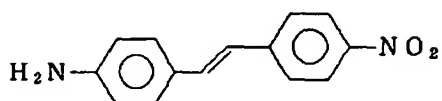
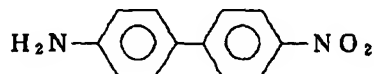
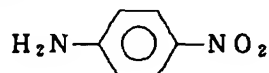
11

学応答におけるより小さな減少を示す。

【0024】本発明の物質のための非線形光学発色団は、ドナーとアクセプターの基との間に非対称で分極化され共役された $\pi$ 電子を有する。NLO発色団の例は以下のものである：

【0025】

【化6】



【0026】本発明における使用のためのその他の適当な発色団は、その開示が引用によって本明細書中に組み込まれる、Chemla及びZyssによる“Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals”、Academic Press、1987中に開示されたもののようによ

【0027】光屈折性はまた、移動性電荷の発生を要求する。移動性電荷の発生は、適当な発色団中の光吸収及び引き続く電子-正孔ペアの分離によって達成することができる。ある場合には、NLO発色団もまた、光屈折効果の間に移動する移動性電荷を発生する機能を果たすことができる。しかしながら、本発明の光屈折物質は、NLO発色団が電荷発生剤として機能しない場合にはまたは所望の波長での応答を増進させることが望まれる場合には、必要に応じて電荷発生剤によってドーピングしてもよい。

【0028】電荷発生剤は、ポリマーバインダー中に分散またはポリマー若しくはNLO発色団に結合させることができる。適当な電荷発生剤は、米国特許3,824,099中に開示されたようなビス-アゾ及びトリ-アゾ染料若しくは顔料、スクアリリウム染料若しくは顔

12

料；米国特許3,898,084中に開示されたようなフタロシアニン顔料；米国特許4,431,721及び4,587,189中に開示されたようなペリレン染料若しくは顔料；米国特許4,108,657中に開示されたようなベリリウム塩またはシアニン若しくはメチン染料である。その他のタイプの電荷発生剤は、当業者には公知であろう。

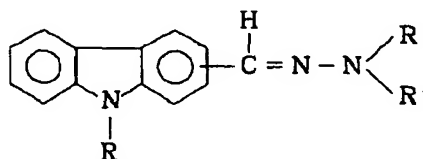
【0029】電荷発生剤は、NLO発色団よりも長い波長で光を吸収してよく、そしてそれは、電荷輸送剤よりも大きな酸化電位（正孔伝導のための）または電荷輸送剤よりも大きな還元電位（電子伝導のための）を有するであろう。本物質は、好ましくは、約0〜約15重量%の電荷発生剤を含む。本発明の光屈折物質は、約0.1〜約10、好ましくは約3逆センチメートル未満の光学吸収係数を有するであろう。

【0030】本発明の物質のための電荷輸送剤は、二つの一般的なタイプ：正孔輸送剤または電子輸送剤の一つでよい。電荷発生剤と組み合わせた電荷輸送剤は、平方センチメートルあたりワットあたり約 $10^{-14}$ 逆-オーム-センチメートルより大きい必要な光伝導性を有する光屈折物質を与える。正孔輸送剤は、カチオンラジカルへの酸化が容易に起きるように中性の状態での過剰の電子密度を有するとして特徴付けることができる。本発明の物質は、約10重量%〜約80重量%、好ましくは少なくとも約20重量%の正孔輸送剤を含み、その結果、正孔は分子から分子へ跳ぶことまたは移動することによって容易に動くことができる。正孔輸送剤の種類の例は以下のものである：

【0031】ヒドラゾン、例えばアルデヒド-N-ジフェニルヒドラゾン例えばp-ジエチルアミノベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン、

【0032】カルバゾール、例えば

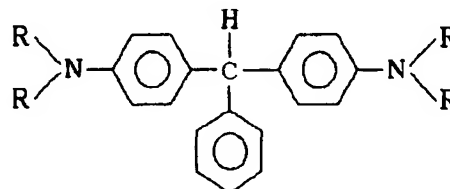
【化7】



【式中、Rはアルキルであり、そしてR'及びR''はアルキルまたはアリールである】、

【0033】アミノ-置換アリールメタン、例えば

【化8】

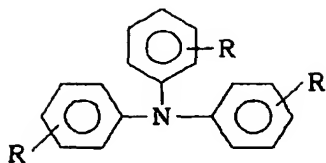


【式中、Rはアルキルまたはアリールである】、

【0034】アリールアミン

13

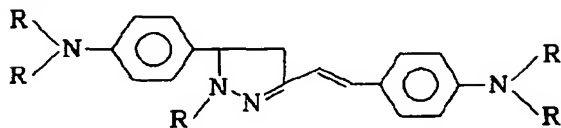
【化9】



〔式中、Rはアルキルである〕、

【0035】ピラゾリン

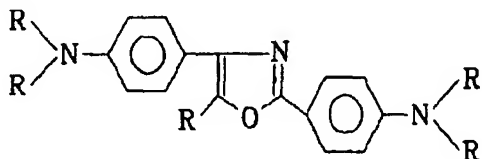
【化10】



〔式中、Rはアルキルまたはアリールである〕、

【0036】オキサゾール

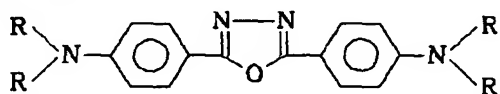
【化11】



〔式中、Rはアルキルまたはアリールである〕、

【0037】オキサジアゾール

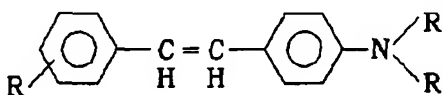
【化12】



〔式中、Rはアルキルまたはアリールである〕、

【0038】アミノ置換スチルベン

【化13】



〔式中、Rはアルキルまたはアリールである〕。

【0039】電子輸送剤は、還元された状態において電子が分子から分子へと移動することができるような電子密度の不足を有するとして特徴付けることができる。本発明の物質は、約10重量%～約80重量%、好ましくは約20重量%より多い電子輸送剤を含む。電子輸送剤の例は、ニトロ置換フルオレノン例えば2,7-ジニトロフルオレノン、2,4,7-トリニトロフルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロフルオレノン及び2-カルボアルコキシ-4,5,7-トリニトロフルオレノンである。

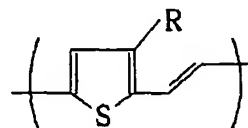
【0040】本発明における使用のためのその他の適当な電荷輸送剤は、その開示が引用によって本明細書中に組み込まれる“Electronic Properties of Polymers”、6章、Mort及びPfister (Wiley, 1982) 中に開示されたもののようによ業者には公知であろう。電荷輸送剤は、ポリマーバインダー中に分散させることもで

14

きるしまたはその代わりにポリマーに共有結合させて光伝導性ポリマー例えば、

【0041】ポリ(チエニレンビニレン)

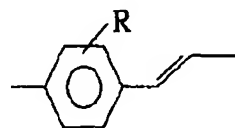
【化14】



〔式中、Rはアルキルまたはアルコキシである〕、

【0042】ポリ(フェニレンビニレン)

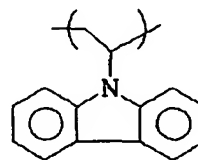
【化15】



〔式中、Rはアルキルまたはアルコキシである〕、

【0043】ポリ(N-ビニルカルバゾール)

【化16】



を生成させることもできる。

【0044】光屈折効果は、捕獲された空間電荷によって生成される内部電界の作用に依存する。一般的には、無定形物質中の欠陥例えば微小空所(microvoids)、連鎖端(chain ends)及び構造的な変化は、移動する電荷に関する電荷捕獲剤として機能するであろう。空間電荷捕獲は、もし必要ならばまたは所望ならば、光伝導性の減少を犠牲にして、物質中に電荷捕獲剤を混入することによって必要に応じて増進させることができる。例えば、電荷輸送剤が電子ドナー(正孔輸送剤)である時には、電荷捕獲は、電荷輸送剤よりも低い酸化電位を有する分子を物質中に混入することによって供給することができる。例えば、p-ジエチルアミノベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン(0.58ボルトの酸化電位)を電荷輸送剤として利用する場合には、物質をジエチルアミノベンズアルデヒドメチルフェニルヒドラゾン(0.53ボルトの酸化電位)または1-フェニル-3-ジエチルアミノスチリル-5-(ジエチルアミノ)ヒドラゾン(0.51ボルトの酸化電位)によってドーピングすることができるであろう。

【0045】電荷輸送剤が電子アクセプターである時には、(電子輸送剤)電荷捕獲剤は、電荷輸送剤の還元電位よりも低い還元電位を有する分子でよい。例えば、電荷輸送剤がトリニトロフルオレノンである場合には、テトラニトロフルオレノンが電荷捕獲剤であり得る。本物質中の電荷捕獲剤の濃度は、約0～10重量%である。

【0046】本発明の無定形なまたは実質的に無定形な

15

物質は、それが実質的に入射光を散乱しないように一般的に非結晶性である。本物質は、物質を形成するに先立っては結晶性でもよい成分から成る。しかしながら、本明細書中で使用される時には“無定形”という術語は、完全に無定形である物質、光の実質的な散乱を引き起こすのには不十分な結晶の分散された領域をそれらの中に有する物質及びまた入射光の波長（例えば350～700nm）よりも小さい微結晶を有する物質を含むことを意図する。

【0047】本発明の物質は、Mach-Zehnder干渉計を使用して検出することができる電子光学効果に関して二次光学非線形性を有する。この干渉計は、偏光した干渉性のレーザービームを等しい強度の二つのビームに分ける；一つを垂直ではない入射角で透明な電極によって物質を通過させそして次にもう一つのビームと混合する。電圧を3-方向（物質の面に垂直）でフィルムを横切ってかける時に、二次非線形光学係数 $r_{13}$ 及び $r_{33}$ 〔ここで、下付きの13は入射光の光学偏光に関して1-方向そして付与された電界に関して3-方向を意味する〕に関して解析される相シフトが起きる。

【0048】本発明の光屈折物質の光伝導性は、物質を横切って電圧をかけそして、物質が照らされる時に生じる付加的な電流を電流計によって測定することによって決定することができる。例えば、3-方向が物質の面に対して垂直であるならば、電圧を3-方向に沿ってかけてよくそして3-方向に流れる電流を測定する。

【0049】本発明の物質をホトクロミズム性であるとしてよりもむしろ光屈折性であるとして区別するために、キャリア拡散の相対的重要性及び電荷輸送プロセスにおける外部電界誘導ドリフトに依存して三つのテストの任意の一つで光伝導性を決定してよい。これらの三つのテストの任意の一つにおける正の結果は、物質が光屈折効果を示すことを決定する。すべての場合において、回折は、種々の偏光に関する電子光学係数の対称性と一致して異方性でなければならない。

【0050】（1）光強度パターンとゼロ度と等しくない屈折パターンの指数との間の位相シフトによる可逆性で異方性のホログラフィーの格子形成は、拡散が電荷輸送プロセスにおけるドリフトより優位である光屈折効果を示す。例えば、二本の干渉性のビームを物質中で重ねて格子を形成させる。次に一本のビームを減衰させ、そして伝導された弱いビームと残りの強いビームからの回折されたビームとの間の光学位相シフトを標準的な干渉計の技術によって測定する；または

【0051】（2）異方性の非対称の二本のビームのカップリングの存在は、拡散がドリフトより優位である光屈折効果を示す。非対称の二本のビームのカップリングは、二本の干渉性のビームが物質中で重なりそして二本の伝導されたビームにおける光学力（power）を当該技術で知られている技法によって測定する時に観察するこ

16

とができる。非対称の二本のビームのカップリングは、もし格子形成の間に二本のビームの一本の光学力が減少し一方もう一本のビームの光学力が増加するならば、起きる；または

【0052】（3）もし電荷輸送プロセスにおいてドリフトが拡散より優位であるならば、光屈折効果の存在は、格子形成の間に外部DC電界を物質にかける時だけの消去可能なホログラフィーの異方性の回折格子の形成によって決定することができる。

【0053】本発明の物質の光屈折効果の可逆性または消去可能性は、物質が、すべてが光伝導性で割算された10、誘電率、及び自由空間の誘電率の積に等しい時間の長さの間、電界の存在下で二本の干渉性の書き込み光ビームによって照らされる時に示される。光ビームの一本の除去の後で、回折されたビームが、光屈折ホログラム形成の結果として除去されたビームと同じ方向に移動することが見られるであろう。次に光屈折ホログラムを、十分な時間の長さの間、同じ波長のただ一本の書き込みビームを付与することによって消去することができる。

【0054】本発明の物質は、当該技術で知られている技法による電磁線の伝導及び制御（位相、強度、または伝搬の方向を変えること）のための光学物品に加工することができる。本発明の物質は、キャストイングによってまたはスピンコーティングによって薄膜に成形することができる。パターンの付いたチャンネル導波管は、リトグラフィーまたは直接レーザー書き込みの標準的な技術を使用して導波管光屈折デバイス、例えば位相共役器（位相交換器）（conjugators）、鏡、増幅器、空間光変調器、光学プロセッサ、またはホログラフィーの光学記憶デバイスを作るためにこれらの薄膜によって作ることができる。このような光学デバイスを製造するための方法は、上で述べたGuntersの引用文献中に開示されているように当業者には公知である。

【0055】

【実施例】以下の実施例は、本発明のある物質の製造の方法の詳細な説明である。これらの詳細な製造方法は、上で述べた製造のもっと一般的に述べた方法の範囲内に入りそしてそれらを例示するのに役立つ。これらの実施例は説明の目的のためにだけに提示され、そして本発明の範囲に対する制限としての意図はない。すべての温度は摂氏度である。

#### 【0056】ポリマーの合成 実施例1

ビスフェノールAジグリシジルエーテル及び4-ニトロ-1,2-フェニレンジアミンのエポキシ反応から製造したポリマー並びに引き続いてジエチルアミノ-ベンズアルデヒド-ジフェニルヒドラゾン（DEH）と混合したもの：（Bis-A-NPDA/DEH）

#### 【0057】ステップ1



17

攪拌棒及び窒素入口を備えた100mlの丸底フラスコ中に、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(12.0g、35.3ミリモル、70.6ミリモルの活性サイト)及び新たに再結晶した4-ニトロ-1,2-フェニレンジアミン(3.0g、19.5ミリモル、77.85ミリモルの活性サイト)を入れた。生成した混合物を、150°のオイルバス中で35分間加熱及び攪拌した。暗いガラス状の固体として得られた、生成した低分子量ポリマーは、以下の性質を有していた：T<sub>g</sub> 65°；数平均分子量(M<sub>n</sub>) 2200；重量平均分子量(M<sub>w</sub>) 6900；屈折率=1.62。

#### 【0058】ステップ2

ステップ1からの200mgのプレポリマーを、8mlのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに添加しそして1~2日間攪拌した。86.4mgの輸送剤DEHをこの混合物に添加して、30%の固体の重量分率を生成させた。溶解した混合物を0.2ミクロンのフィルターで濾過して不溶性物質を除去し、そしてサンプルを製造するために利用した。典型的なサンプル製造においては、1.5mlのこの混合物を、熱い板の上で95℃に維持された二枚の透明な伝導性ITOガラススライドの上に30分の時間にわたってゆっくりとたらし、この部分的な乾燥手順の後で、スペーサーと一緒に二枚のガラススライドと一緒にプレスしそして金属板の上で室温に冷却した。生成したサンプルは、厚さが175~500ミクロン範囲でありそして部分的な橋かけによるらしいと信じられる弱い光学密度勾配を示した。

#### 【0059】実施例2

ビスフェノールAジグリシジルエーテル及び4-ニトロ-1,2-フェニレンジアミンのエポキシ反応から製造したポリマー並びに引き続いてジエチルアミノ-ベンズアルデヒド-N-アミノカルバゾールヒドラゾン(NDEH)と混合したもの：(Bis-A-NPDA/NDEH)；使用した正孔輸送剤がNDEHである以外は、上の実施例1と同じ製造方法。

#### 【0060】実施例3

ビスフェノールAジグリシジルエーテル及び4-ニトロ-1,2-フェニレンジアミンのエポキシ反応から製造したポリマー並びに引き続いてジエチルアミノ-ベンズアルデヒド-N-アミノカルバゾールヒドラゾン(DECH)と混合したもの：(Bis-A-NPDA/DECH)；使用した正孔輸送剤がDECHである以外は、上の実施例1と同じ製造方法。

#### 【0061】実施例4

N,N-ジグリシジル-4-ニトロアニリン及びN-(2-アミノフェニル)-4-ニトロアニリンから製造されそしてジエチルアミノ-ベンズアルデヒド-ジフェニルヒドラゾンを含むポリマー(NA-APNA/DEH)；

#### 【0062】ステップ1

18

攪拌棒、還流コンデンサー及び窒素入口を備えた1000mlの丸底フラスコ中に、4-ブロモアニリン(86g、500ミリモル)、エピクロロヒドリン(184g、2000ミリモル)及び水(0.5ml)を入れた。生成した溶液を、オイルバス中で130℃に次第に加熱しそしてその温度で150分間保持し、その時間の後では、ほんの痕跡のモノ付加物が薄層クロマトグラフィー分析によって明らかであった。この反応混合物を冷却しそして過剰のエピクロロヒドリンをロータリーエバポレータによって追い出し、トルエン(100ml)を添加し、そして再び追い出した。次にトルエン(100ml)を、幾らかの種晶及びメチルシクロヘキサン(100ml)と一緒にこの攪拌された溶液に添加した(攪拌しながら滴加した)。一晩攪拌した後で、この懸濁液を氷バス中で冷却しそして濾過し、トルエンとメチルシクロヘキサンの冷たい1:1混合物によって洗浄し、そして空気乾燥すると、灰色粉末(101g、56%)、mp 100~112℃としての生成物が得られた。この物質は、後続のニトロ化反応に適した純度のものであった。

#### 【0063】ステップ2

攪拌棒を備えた1000mlの丸底フラスコ中に、N,N-(2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジクロロプロピル)-4-ブロモアニリン(35.7g、100ミリモル)及び氷酢酸(263ml)を入れた。この攪拌された溶液に亜硝酸ナトリウム(55.2g、800ミリモル)の水溶液160mlを約2時間にわたって添加した。さらに1時間の攪拌の後で、薄層クロマトグラフィーはブロモ出発物質の非存在を示し、そして反応混合物を酢酸エチル(500ml)及び水(500ml)が入った分液漏斗に移した。相を分離しそして有機相を水(200ml、2x)そして次にガスの発生が止まるまで飽和重炭酸ナトリウム溶液によって洗浄した。有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥し、シリカゲルのパッドを通して濾過し、そして濃縮して赤いオイルとし、これをトルエン中に溶解しそして再び追い出した。次にさらにトルエン(200ml)を添加しそして粗製混合物を室温で攪拌し、そして生成した結晶のスラリーを室温で24時間攪拌した。固体を吸引濾過によって単離しそしてトルエン及びメチルシクロヘキサンの冷たい混合物によって洗浄すると16.4gの粗製生成物が得られた。次にこの物質を最小量の熱いトルエンから再結晶すると、後続の反応に適した純度、mp 109~114℃で所望の生成物(12.5g、38%)が得られた。

#### 【0064】ステップ3

攪拌棒、添加漏斗及び窒素入口を備えた1000mlの丸底フラスコ中に、N,N-(2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジクロロプロピル)-4-ニトロアニリン(12.93g、40ミリモル)、トルエン(180ml)、そして次に45%水性KOH(52g)を30分にわたって滴加した。生成した二相系を24時間攪拌す

50

## 19

ると、その時間には薄層クロマトグラフィーは反応が完結したことを示した。この混合物を酢酸エチル（500 ml）及び水（200 ml）が入った分液漏斗に移した。相を分離しそして有機相を水（100 ml、2×）によって洗浄し、次に硫酸マグネシウム上で乾燥し、シリカゲルのパッドを通して濾過した。濾液の濃縮は黄色の固体を与え、これを真空オーブン中で乾燥すると粗製生成物（10.0 g、100%）が得られた。この物質を最小量の熱いメタノールから再結晶すると、黄色の針状晶として純粋な生成物（8.2 g、82%）、mp 96~97 ° が得られた：nmr (CDCl<sub>3</sub>) δ 8.09 (d, 2H)、6.75 (d, 2H)、3.88 (dd, 2H)、3.50 (dd, 2H)、3.16 (m, 2H)、2.80 (t, 2H)、2.54 (q, 2H)。

## 【0065】ステップ4

攪拌棒、コンデンサー及び窒素入口を備えた500 mlの丸底フラスコ中に、1,2-フェニレンジアミン（10.8 g、100ミリモル）、N-メチルモルホリン（25.5 g、250ミリモル）、4-フルオロニトロベンゼン（28.2 g、200ミリモル）及び無水DMSO（125 ml）を入れた。この溶液をゆるやかに沸騰させた（バス温度 170~180°）。14時間後に、1,2-フェニレンジアミンは消費され、そしてこの溶液を冷却しそして水によって500 mlにした。この溶液を酢酸エチル（300 ml）及び水（200 ml）が入った分液漏斗に移した。相を分離しそして有機相を水（250 ml、4×）、ブライン（250 ml）によって洗浄し、そして次に硫酸マグネシウム上で乾燥し、シリカゲルのパッドを通して濾過した。シリカゲルを濾液に添加しそして乾燥まで濃縮した。この物質をカラムのてっぺんに入れそしてヘキサン中の酢酸エチルの勾配によって溶離させた。適切な留分を合わせ、濃縮し、そして生成したオレンジ色の固体をトルエンから再結晶すると12.2 g（53%）の所望の生成物、mp 142~145° が\*

## 20

\*得られた：nmr (CDCl<sub>3</sub>) δ 8.06 (d, 2H)、7.08~7.12 (m, 2H)、6.70~6.80 (m, 2H)、6.62 (d, 2H)、5.78 (br s, 1H)、3.76 (br s, 2H)。

## 【0066】ステップ5

攪拌棒及び窒素入口を備えた25 mlの丸底フラスコ中に、N,N-ジグリシジル-4-ニトロアニリン（1.1 g、4.4ミリモル、8.8ミリモルの活性サイト）及びN-（2-アミノフェニル）-4-ニトロアニリン（0.67 g、2.9ミリモル、8.7ミリモルの活性サイト）を入れた。この混合物を攪拌しそして以下のスケジュールで加熱した：140°で3分間、120°で45分間、そして最後に130°で20分間。冷却後、以下の性質を有する暗いガラス状としてプレポリマーが得られた：

T<sub>g</sub> 5° ; M<sub>n</sub> 700 ; M<sub>w</sub> 1000 ; UV<sub>max</sub> 397 nm

屈折率 1.72

## 【0067】ステップ6

ステップ5からのプレポリマーを使用して、実施例1のステップ2で述べた技術を使用して25重量%のDEHを含むサンプルを製造した。

## 【0068】性質の測定

## 光伝導性

サンプルの伝導性における光誘導増加を、電源、ピコ電流計及び調子を合わせられる（tunable）レーザーを使用してゼロ周波数で測定した。入射光強度の平方センチメートルあたりワットあたり1×10<sup>-14</sup>逆-オーム-センチメートルより大きい伝導性増加が観察された。実施例1~4の各々の数個のサンプルに関する測定値は以下のようである：

## 【0069】

## 【表1】

実施例	光 伝 導 性 (10 <sup>-12</sup> 逆-オーム-cm/watt/cm <sup>2</sup> )
1	0.06~12.0 *
2	0.02~ 0.7 *
3	0.33
4	0.2 ~ 2.8 *

## \*数個のサンプルを測定した。

## 【0070】三次非線形性

サンプルをMach-Zehnder干渉計で検討して、電子光学係数 (electro-optic coefficient) に関する値を得た。サンプルが十分に橋かけされていなかったため、サン

プルは室温でほとんど可逆性の様式で電界中で極性化することができた。電子光学係数の値は、かけられた電界に関して直線的に上昇し、120 kV/cmのかけられた電界で0.02~4.0ピコメートル/ボルトの範囲の最大に

21

到達した。実施例1～4の各々の数個のサンプルに関する測定値の範囲は以下のようである：

【0071】

【表2】

実施例	電子光学係数 (pm/V)
1	0.02 ~ 1.2 *
2	0.05 ~ 0.24 *
3	0.035 ~ 0.28 *
4	0.33 ~ 4.0 *

\*数個のサンプルを測定した。

【0072】光屈折回折効率

当該技術において知られている四波混合ジオメトリー

(a four-wave mixing geometry) を使用して、647nm

実施例	回折効率
1	$5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-5}$ (125kv/cmで) *
2	$4 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$ (110kv/cmで) *
3	$9 \times 10^{-6}$ (110kv/cmで)
4	$1.2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ (85kv/cmで) *

\*数個のサンプルを測定した。

【0074】サンプルは、非線形性を確立するためにかけられた外部電界によってのみ読み出すことができた。格子は、電子光学係数  $r_{33}/r_{31}$  の間の大きな比によって要求されるような異方性回折を示した。各々のサンプルは、前に述べたようにテスト#3によって規定されるような光屈折性を示した。格子は、読み込みビームのどちらか単独によって、必要に応じては格子形成のために必要とされるのと実質的に同じ大きさのかけられた電界によって消去することができた。それが消去された後で※40

22

\*mの波長で1～85° (典型的には30°) の角度で重なる、二本のお互いに干渉性の (coherent) 干渉する (interfering) 書き込みビームを、物質中に位相ホログラムを書き込むために使用した。第三の読み出しビームを、格子からの回折されたビームを生成させるために使用した。一本の読み出しビームを、ビームBと名付けられた、書き込みビームの一本と反対の (逆伝播する (counterpropagating)) 方向に物質を通して送った。生成され回折されたビームは、書き込みビームCの方向と反対の (逆伝播する) 方向に現れ、そしてビームC中に置かれたビームスプリッター (splitter) からの反射光として測定することができる。回折効率は、回折されたビームにおける力 (power) と伝導された読み出しビームにおける力との間の比を記録することによって測定される。実施例1～4の各々の数個のサンプルに関する測定値の範囲は以下のようである：

【0073】

【表3】

※は、物質は、新しい格子パターンの形成を受け入れる準備ができています。

【0075】本発明を特定の実施態様に関して述べてきたけれども、それらの詳細は限定として見なされるべきではない。何故ならば種々の実施態様、変更及び改変を本発明の精神及び範囲から逸脱すること無く補うことができることは明らかであろうし、そしてこのような等価な実施態様は本発明の範囲内に含まれると意図されることが理解されるからである。

フロントページの続き

(72) 発明者 ジョン・キャンベル・スコット  
アメリカ合衆国カリフォルニア州95030.  
ロスガトス、モントクレアロード405

(72) 発明者 ロバート・ジエイムズ・トウイーグ  
アメリカ合衆国カリフォルニア州95125.  
サンホゼー、リンカンコート1027